

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61097231
PUBLICATION DATE : 15-05-86

APPLICATION DATE : 17-10-84
APPLICATION NUMBER : 59219134

APPLICANT : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL;

INVENTOR : TAKATANI HARUO;

INT.CL. : C07C 1/20 B01J 29/28 C07C 11/02

TITLE : PRODUCTION OF LOWER OLEFIN

ABSTRACT : PURPOSE: To produce the titled substance, by contacting methanol and/or dimethyl ether with a catalyst prepared by mixing a compound containing Ca, Sr or Ba with a zeolite having an $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of higher than a specific level in solid state.

CONSTITUTION: A lower olefin is produced by contacting methanol and/or dimethyl ether with a crystalline zeolite catalyst at 300~650°C (preferably 350~600°C), a weight time space velocity of $0.1\sim 20\text{hr}^{-1}$ and a total pressure of 0.1~100atm. The zeolite catalyst used in the above reaction is a modified zeolite containing $\geq 0.25\text{wt}\%$ alkaline earth metals selected from Ca, Sr and Ba and prepared by mixing a zeolite having an $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ molar ratio of ≥ 12 (e.g. ZSM-5, ZSM-11, etc.) with a compound of the above alkaline earth metal in solid state.

EFFECT: The objective compound can be produced in high selectivity, and the deposition of carbon on the catalyst can be suppressed.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-97231

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)5月15日

C 07 C 1/20
B 01 J 29/28
C 07 C 11/02

8217-4H
7059-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 低級オレフィンの製造方法

⑯ 特 願 昭59-219134

⑰ 出 願 昭59(1984)10月17日

⑱ 発 明 者	庄 司	宏	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑱ 発 明 者	岡 戸	秀 夫	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑱ 発 明 者	野 口	和 身	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑱ 発 明 者	梅 津	隆	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑱ 発 明 者	高 谷	晴 生	茨城県筑波郡谷田部町東1丁目1番地	化学技術研究所内
⑲ 出 願 人	工業技術院長			
⑳ 指定代理人	化学技術研究所長			

明 細 書

1. 発明の名称

低級オレフィンの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) メタノールおよび/またはジメチルエーテルを、反応温度300～650℃、重量時間空間速度0.1～20 hr⁻¹、全圧力0.1～100気圧の条件下、結晶性ゼオライト触媒と接触させることからなる低級オレフィンの製造方法において、前記ゼオライト触媒として、SiO₂/Al₂O₃モル比が1.2以上であるゼオライトを、少なくとも1種のカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群から選ばれたアルカリ土類金属含有化合物と固体のまま混合し、触媒中に少なくとも0.25重量%の前記金属分を存在させた変性ゼオライトを用いることを特徴とする低級オレフィンの製造方法。

(2) 該温度が350～600℃である特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(3) 該アルカリ土類金属がカルシウムであり、その量が金属換算で該変性ゼオライト触媒の1～30重量%である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

(4) 該アルカリ土類金属がストロンチウムであり、その量が金属換算で該変性ゼオライト触媒の1～30重量%である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

(5) 該アルカリ土類金属がバリウムであり、その量が金属換算で該変性ゼオライト触媒の1～35重量%である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

(6) 該アルカリ土類金属含有化合物がカルボ酸塩、酸化物または水酸化物である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の方法。

(7) 該変性ゼオライトが担体または結合剤と組み合わされている特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の方法。

(8) 該ゼオライトがZSM-5、ZSM-11、

ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, またはZSM-48である特許請求の範囲第1項ないし第7項のいずれかに記載の方法。

- (9) 該ゼオライトがZSM-5またはZSM-11である特許請求の範囲第8項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルカリ土類金属変性結晶性ゼオライト触媒を使用して、メタノールおよび／またはジメチルエーテルから低級オレフィンを製造する方法に関するものである。ここでアルカリ土類金属はカルシウム、ストロンチウムまたはバリウムである。

本発明の低級オレフィンの製造方法によれば、CO及びCO₂への分解が少なく低級オレフィンが高選択率で得られ、パラフィン、芳香族の副生が少なく触媒上へのカーボン析出が抑制され高温でも触媒活性の低下、触媒の劣化が顕著に

とAl₂O₃が酸素を共有して結合する形態によつて決まる。アルミニウムを含有する四面体の電気的陰性は通常アルカリ金属イオン、特にナトリウムおよび／またはカリウムにより電気的中性に保たれている。

通常、結晶性アルミノシリケートゼオライトを製造するには、SiO₂, Al₂O₃, アルカリ金属イオンの各供給源及び水を所望の割合に混合し、常圧又は加圧下で水熱処理を行う方法が採られている。また塩基として有機窒素化合物ないしは有機リン化合物を用いる方法もあり、これによりさまざまな吸着能や触媒作用を持つた各種のゼオライトが合成され、近年この種のゼオライトの合成が非常に盛んである。特にモービルオイル社によるZSM系ゼオライトはテトラアルキルアンモニウム化合物、テトラアルキルホスホニウム化合物、ピロリジン、エチレンジアミン、コリン等を用いて合成され、その特異な吸着能と触媒作用が注目を集めている。そのうち、ZSM-5は5~6 Åの中程度の大き

軽減される。

近年石油資源の供給に心配がもたれ、殊に我國では海外に依存する率が99%を超える現状にあつては、石炭、天然ガス等の有効利用が重要な課題となつており、メタン、CO等から得られるメタノールからオレフィン、パラフィン、芳香族等の炭化水素を得る工業的合成法の確立が求められている。本発明はこの要求に応えるものである。

(従来の技術)

従来、各種の結晶性アルミノシリケートが知られているが、それらの中、結晶性アルミノシリケートゼオライトは最も代表的なものである。結晶性アルミノシリケートゼオライトは天然に数多く存在すると共に、合成によつても得られ、一定の結晶構造を有し、構造内に多数の空隙及びトンネルがあり、これによりある大きさまでの分子は吸着するが、それ以上のものは排斥するという機能を持ち、分子篩とも称される。空隙やトンネルによる細孔は結晶構造中でSiO₂

の細孔径を有するため、直鎖状炭化水素及びわずかに枝分れした炭化水素は吸着するが、高度に分岐した炭化水素は吸着しない特性を有する。このZSM-5は通常SiO₂, Al₂O₃, アルカリ金属の各供給源、水及びテトラ-*n*-プロピルアンモニウム化合物とからなる混合物を水熱処理することによつて合成される。

メタノールおよび／またはジメチルエーテルを原料として接触的に反応させて炭化水素を得るための研究は近年非常に盛んに行われている。この反応に用いる触媒は一般に固体酸と呼ばれるものが使用され、各種のゼオライト、ヘテロポリ酸等について多くの特許が出願されている。特に前述のモービルオイル社によるZSM-5はメタノールを原料にして、炭素数10までのガソリン留分を主体とする炭化水素を合成するのに優れており、その触媒としての寿命も比較的長く安定した活性を示す触媒であるが、エチレン、プロピレン等の低級オレフィンを製造するのには不適である。また同じくZSM-34

は、同じ反応で、低級オレフィンを製造するための触媒として高いエチレン、プロピレンへの選択性を有するとはいうものの活性の低下が極めて早く、実用的でない。

(発明の目的、構成、効果)

本発明者らは、メタノールおよび/またはジメチルエーテルを原料として炭化水素、特にエチレン、プロピレン等の低級オレフィンを選択的に生成し、かつ高い活性を安定的に維持する触媒の開発について鋭意研究を重ねた結果、ZSM-5、ZSM-11等の結晶性ゼオライトを、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムの中から選ばれる少なくとも1種のアルカリ土類金属含有化合物と固体のまま混合させて変性した結晶性ゼオライトがその目的に適合することを見出した。この触媒は、メタノールおよび/またはジメチルエーテルから低級オレフィンをゼオライト触媒を用いて製造する際、通常用いられている反応条件、すなわち300～650℃の反応温度、0.1～20 hr⁻¹の重量

時間空間速度、0.1～100気圧の全圧力で使用することができ、未変性のZSM系触媒に比べて高いエチレン・プロピレン選択率、低い芳香族およびパラフィン選択率並びに長い触媒寿命を示す。

したがって本発明の要旨は、メタノールおよび/またはジメチルエーテルを、反応温度300～650℃、重量時間空間速度0.1～20 hr⁻¹、全圧力0.1～100気圧の条件下、結晶性ゼオライト触媒と接触させることからなる低級オレフィンの製造方法において、前記ゼオライト触媒としてSiO₂/Al₂O₃モル比が12以上であるゼオライトを、少なくとも1種のカルシウム、ストロンチウムおよびバリウムからなる群から選ばれたアルカリ土類金属含有化合物と固体のまま混合し、触媒中に少なくとも0.25重量%の前記金属分を存在させた変性ゼオライトを用いることを特徴とする低級オレフィンの製造方法に存する。

本発明方法で用いる変性ゼオライトを得るた

めの処理は、SiO₂/Al₂O₃モル比が12以上である従来公知のゼオライトをカルシウム、ストロンチウムまたはバリウムを含有する化合物の少なくとも一種と固体のまま混合し、そのまままたは600℃までの温度で焼成するだけで良い。

このアルカリ土類金属含有化合物によるゼオライトの変性は、触媒の製造あるいは変性に際して通常用いられる担持手段であるアルカリ土類金属含有化合物を含む溶液を含浸、析出させる方法とは異なり、固体状のアルカリ土類金属含有化合物の粉末を単にゼオライトと混合、接触させるのみで十分な効果を発揮するものであることは注目に値する。

アルカリ土類金属含有化合物で変性されるゼオライトは、乾燥品、焼成品またはHイオン交換品の状態で用いる。本発明で用いる触媒の調製に当たっては、用いるゼオライトの粒径は、30μ以下、好ましくは20μ以下、特に好ましくは10μ以下であるが、50μあるい

はそれ以上の粒子が混在していても差し支えない。また混合させるアルカリ土類金属含有化合物の粒径は20μ以下、好ましくは10μ以下、特に好ましくは5μ以下であるが、30μあるいはそれ以上の粒子が混在していても差し支えない。混合すべきゼオライトおよびアルカリ土類金属含有化合物の粒径が大きすぎると本発明の効果が低減したり、あるいは実質的に失われてしまう。混合は固体粉末同志の混合でも良く、あるいは適当な分散媒を用いてスラリー状で混合しても良い。炭酸塩、水酸化物の分散媒としては水が適当である。アルカリ土類金属含有化合物で変性された触媒は、そのまま反応に用いても良く、空気中またはN₂気流中で焼成後利用しても良い。

アミン、アンモニアを含有するゼオライトは、単に焼成するだけで水素型にしうるので、乾燥品をそのまま原料としてアルカリ土類金属変性を行ない、その後焼成することが可能である。

変性に用いるアルカリ土類金属含有化合物と

しては、種々の無機および有機化合物が包含されるが、特にアルカリ土類金属の酢酸塩、炭酸塩、リン酸塩、酸化物または水酸化物が望ましく、中でもカルボン酸塩、炭酸塩、酸化物および水酸化物が好ましい。

変性ゼオライト中に含有させるアルカリ土類金属の量は、金属換算で少なくとも0.25重量%であり、カルシウムおよびストロンチウムについては好ましくは1~30重量%、バリウムについては好ましくは1~35重量%である。

本発明方法で使用する触媒は上記の変性ゼオライトをそのまま使用することも、あるいは希望によつては適当な担体または結合剤、例えば粘土、カオリン、アルミナ等と混合、組み合わせて用いることも出来る。

次に上記のごとくして得られた触媒を用いてメタノールおよび/またはジメチルエーテルから低級オレフィンを製造する反応方式および反応条件を述べる。

メタノールおよび/またはジメチルエーテル

本発明方法のオレフィン製造反応においては、メタノールもジメチルエーテルも共に出発原料であるので選択率の計算にあたってはメタノールから生じたジメチルエーテルは未反応原料とみなして良い。

注目すべき点は、本発明方法で用いる上記したアルカリ土類金属変性結晶性アルミノシリケートゼオライト触媒は未変性の触媒に較べて低級オレフィンへの選択率が高くパラフィン及びB.T.Xの生成が少なく、高温での触媒活性の低下が顕著に軽減されている点である。

(実施例など)

次に本発明を実施例などにより具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらに限定されるものではない。

比較参考例1

硝酸アルミニウム9水和物1.14gを水90gに溶かしA液とし、キヤタロイドSI-30水ガラス(触媒化成物、 SiO_2 30.5%, Na_2O 0.42%)60gを水40gに溶かし、これを

の転化反応は、これら原料をガスとして供給し、固体である触媒と充分接触させ得るものであればどんな反応形式でもよく、固定床反応方式、流動床反応方式、移動床反応方式等を用いて行なうことができる。

反応は、広い範囲の条件で行うことができる。例えば反応温度300~650℃、好ましくは350~600℃、重量時間空間速度0.1~20 hr^{-1} 、好ましくは1~10 hr^{-1} 、全圧力0.1~100気圧、好ましくは0.5~10気圧の条件下で行うことができる。原料は水蒸気あるいは不活性ガス、例えば窒素、アルゴン、炭酸ガス、煙道ガス等で希釈して触媒上に供給することも可能である。

本発明の方法において、生成物の流れは水蒸気、炭化水素、未反応原料等から成り、反応条件を適当に設定することにより炭化水素中のエチレン、プロピレン等の低級オレフィンの割合を高めることが出来る。生成物中の各成分は公知の方法によつて互いに分離、精製される。

B液とした。激しく撹拌しながらA液中にB液を加え、次に水20gに水酸化ナトリウム12.6gを溶かしたものを加える。更に水30gにテトラプロピルアンモニウムブロマイド8.11gを溶かしたものを加え、約10分間撹拌を続け、水性ゲル混合物を得た。この仕込みモル比は $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$ である。

この水性ゲル混合物を内容積300mlのオートクレーブに仕込み、自己圧下160℃で18時間撹拌しながら(500 r.p.m.)水熱処理をした。反応生成物は遠心分離器を用いて固体成分と溶液部に分け、固体成分は充分水洗をほどこし、更に120℃で5時間乾燥した。次に空気中520℃で5~10時間処理し、次いでこの焼成済結晶性アルミノシリケート1gに対して0.6N塩化水素水溶液を15mlの割合で混合し、室温で24時間撹拌処理をした。その後室温で充分水洗の後、120℃で乾燥し、次いで520℃で5時間空気中で焼成を行ない、水素型に変換し、H型ZSM-5を得た。

比較参考例2

比較参考例1で得たH型ZSM-5ゼオライト5gを採り空气中500℃で18時間焼成し、これに乳鉢中で粉碎したシリカ1.55gを加え乳鉢中で混合した。得られた変性ゼオライト触媒中の SiO_2 含有率は23.7%であり、ゼオライトに対する割合は31%である。

比較参考例3

比較参考例1において、結晶化調整剤としてテトラブチルアンモニウムブロマイド9.82gを用いた以外は比較参考例1と同様にしてH型ZSM-11を得た。

参考例1

比較参考例1で得たH型ZSM-5ゼオライト5gを採り空气中500℃で18時間焼成し、これに酢酸カルシウムを500℃で18時間焼成し乳鉢中で粉碎したもの1.55gを加え乳鉢中で混合した。得られた変性ゼオライト触媒中の酢酸カルシウム焼成品の含有率は23.7%であり、ゼオライトに対する割合は31%である。

26.0%であり、変性ゼオライト中の酢酸バリウム焼成品の割合を金属換算で表示すれば14.3%である。

参考例4

炭酸バリウム2.5gを使用した以外は参考例1と同様にして変性ゼオライトを得た。変性ゼオライト中の炭酸バリウムの含有率は33.3%であり、ゼオライトに対する割合は50.0%であり、変性ゼオライト中の炭酸バリウムの割合を金属換算で表示すれば23.1%である。

参考例5

水酸化カルシウム2.45gを用いた以外は参考例1と同様にして変性ゼオライトを得た。変性ゼオライト中の水酸化カルシウムの含有率は32.9%であり、ゼオライトに対する割合は49.0%であり、変性ゼオライト中の水酸化カルシウムの割合を金属換算で表示すれば17.8%である。

参考例6

比較参考例3で得たH型ZSM-11ゼオラ

イト中に含まれる酢酸カルシウム焼成品の量を金属換算で表示すれば9.5%である。

得られた変性ゼオライトを電子顕微鏡で見たところ、約8μ程度のゼオライト粒子の間に主として1μ以下の酢酸カルシウム焼成品が割に平均して分散、付着していた。

参考例2

酢酸カルシウム焼成品1.55gの代りに酢酸ストロンチウム1.4gを用いた点を除いて参考例1と同様にして変性ゼオライトを得た。変性ゼオライト中の酢酸ストロンチウム焼成品の含有率は21.9%であり、ゼオライトに対する割合は28.0%であり、変性ゼオライト中の酢酸ストロンチウム焼成品の割合を金属換算で表示すれば13.0%である。

参考例3

酢酸バリウム焼成品1.3gを用いた以外は参考例1と同様にして変性ゼオライトを得た。変性ゼオライト中の酢酸バリウム焼成品の含有率は20.6%であり、ゼオライトに対する割合は

イト5gを用いかつ酢酸バリウム焼成品1.8gを用いた以外は参考例1と同様にして変性ゼオライトを得た。変性ゼオライト中の酢酸バリウム焼成品の含有率は26.5%であり、ゼオライトに対する割合は36.0%であり、変性ゼオライト中の酢酸バリウム焼成品の割合を金属換算で表示すれば18.4%である。

参考例7

参考例1と同一割合で調製した変性ゼオライトにさらに水5ccを加えてビーカー中でスラリー状にし、室温でよくかきまぜた。次に120℃で5時間乾燥し、更に520℃で18時間焼成した。得られた変性ゼオライトのカルシウム含有率及び分散状態は参考例1と同様であつた。比較例1～3および実施例1～7

比較参考例1～3および参考例1～7で得られたゼオライト粉末または変性ゼオライト粉末を圧力400Kg/cm²で打錠し、次いでこれを粉碎して10～20メッシュにそろえたもの2mlを内径10mmの反応管に充填した。液状メ

メタノールを4 ml/hr (反応は気相反応であるが、原料供給量を液相で表示すればLHSV=2 hr⁻¹) の速度で気化器に送り、ここで40 ml/minで送られてくるアルゴンガスと混合してほぼ常圧で反応管に送り、500℃で反応を行なった。生成物の分析はガスクロマトグラフを用いて行なった。その結果の要約を第1表に示す。

第1表に示された結果からわかるように、本発明方法は高いエチレン+プロピレン収率を与えること及び高温域でも触媒の劣化が起こりにくく高い触媒活性が持続されることが理解される。

第1表中の有効転化率および選択率はいずれもカーボンベースの値である。有効転化率とは原料メタノールが炭化水素化合物に転化した割合を意味する。

第 1 表

	ゼオライト 種 類	添加物 (g/gゼオライト)	混合法	500℃ - 2hr後							500℃	
				※1 有 効 転 化 率 (%)	選 択 率 (%)					B. T. X	その他の 炭化水素	寿命時間 (hr)※2
					C ₁ ~C ₅ ペラフィン	C ₂ ' + C ₃ '	C ₄ ' + C ₅ '	C ₂ ' ~ C ₅ '				
比較例1	ZSM-5		—	99.9	12.6	44.1	19.4	63.5	13.5	10.4	6	
2	'	SiO ₂ (0.31)	乾式法	99.5	10.7	45.8	22.2	68.0	11.7	9.6	4	
3	ZSM-11		—	100.0	11.9	46.5	20.3	66.8	10.2	11.1	16	
実施例1	ZSM-5	Ca(OAc) ₂ 焼成品 (0.31)	乾式法	99.8	9.8	47.6	24.8	72.4	6.6	8.8	10	
2	'	Sr(OAc) ₂ ' (0.28)	'	100.0	10.5	46.3	25.2	71.5	7.7	8.3	14	
3	'	Ba(OAc) ₂ ' (0.26)	'	100.0	10.6	46.1	25.4	71.5	7.7	8.2	16	
4	'	BaCO ₃ (0.50)	'	100.0	8.7	50.8	25.0	75.8	3.6	9.6	8	
5	'	Ca(OH) ₂ (0.49)	'	100.0	7.5	49.7	24.7	74.4	3.1	13.9	8	
6	ZSM-11	Ba(OAc) ₂ 焼成品 (0.36)	'	100.0	9.3	50.4	24.6	75.0	5.1	9.6	42	
7	ZSM-5	Ca(OAc) ₂ 焼成品 (0.36)	スラリー法	100.0	8.6	50.0	26.8	76.8	5.1	6.8	10	

※1 炭化水素への転化率

※2 有効転化率が99%より大である時間

